

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (user to)

REC'D 20 NOV 1998

WIPO PCT



EP98/6375

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat
eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Sinteradditive und SiO₂-enthaltende Siliciumni-
tridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstel-
lung und deren Verwendung"

am 20. Oktober 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue
Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patent-
anmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol
C 04 B 35/584 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 18. August 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Zeichen: 197 46 008.9

Rixner

Sinteradditive und SiO₂-enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Sinteradditive und SiO₂-enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

10 Keramische Werkstoffe finden immer breiteren Einsatz im Geräte- und Apparatebau - insbesondere in Lagern (Ceramic Airframe Bearings: Lubrications Engeneering, 31 (1975), 558-564). Dabei haben sich vollkeramische Lager besonders im Bereich der Mangelschmierung und in korrosiven Medien bewährt. In den verschiedensten Einsatzbereichen für Komponenten aus Hochleistungskeramik hat sich aber gezeigt, daß sie degradieren und eine zuverlässige Lebensdauervorhersage nicht möglich ist. Der Korrosionswiderstand ist dabei in erheblichem Maße von der Art des angreifenden Mediums, der Werkstoffzusammensetzung und der überlagerten mechanischen Beanspruchung abhängig. Die Ursache dafür liegt in dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten der einzelnen Gefügekomponenten der Keramiken (Matrixkörner, Korngrenzenphasen, Verunreinigungen) gegenüber Säuren, Basen oder unter hydrothermalen Bedingungen. Dabei zeigen flüssigphasengesinterte Werkstoffe wie Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid (LPSSIC), die 5 bis 20 Vol.-% Korngrenzenphase enthalten, in Säuren und Basen einen Angriff entlang der Korngrenzenphase. Generell ist der Hauptangriffspunkt bei der Säure- und Laugekorrosion im Temperaturbereich <180°C die Korngrenzenphase. Diese wird aber nicht vollständig herausgelöst, was dadurch deutlich wird, daß auch Werkstoffe, die bis zum Zentrum durchkorrodiert sind, noch Festigkeiten um 300 bis 400 MPa aufweisen.

25 Die Korrosionsraten bei der Korrosion im sauren Bereich sind stark von der Werkstoffzusammensetzung abhängig. Aus EP-A 649 824 ist bekannt, daß MgO/Al₂O₃-haltige Werkstoffe eine gute Säurebeständigkeit aufweisen, ohne daß die Ursache für dieses Verhalten vollkommen bekannt ist. Ein Weg zur weiteren Verbesserung der Säurebeständigkeit von Siliciumnitridwerkstoffen mit Seltenerdoxiden, Y₂O₃ und gegebenenfalls Al₂O₃ als Sinteradditive ist die Reduzierung der Menge dieser Sinteradditive. Die dadurch verbesserte Korrosionsbeständigkeit muß allerdings durch höhere Aufwendungen bei der Herstellung erkauft werden, da zur Verdichtung die

30



HIP-Technologie gebraucht wird (EP-A 414 383). Aus Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 287 (1993) und Key Engeneering Materials 113 (1996), S. 227-237 ist weiterhin bekannt, daß es bei sehr hohen Konzentrationen von Säuren zu einer Verringerung der Korrosion kommt, was im Fall der Phosphorsäure durch die Ausbildung einer Passivierungsschicht erklärt werden konnte, siehe Corrosion of High Performance
5 Ceramics; Springer Verlag, Berlin, 1992; S. 76 bis 78.

Es bestand daher ein großer Bedarf an säurestabilen keramischen Werkstoffen.

10 Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung von keramischen Werkstoffen auf Basis von Si_3N_4 , die eine hohe Korrosionsbeständigkeit, d.h. z.B. eine geringe Masseänderung und geringe Festigkeitsverluste nach Säurebehandlung aufweisen.

15 Es wurde nun gefunden, daß ein Siliciumnitridwerkstoff, unabhängig von der Art seiner Herstellung eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Säuren aufweist, wenn ein möglichst hoher Gehalt an SiO_2 realisiert wird und eine Bildung von Siliciumoxidnitrid vermieden wird, d.h. wenn das Molverhältnis des Siliciumdioxids in der Korngrenzenphase zu den Sinteradditiven einschließlich SiO_2 in der Korngrenzenphase $>60\%$ sowie der Oxidnitridgehalt ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt) $<1\%$ ist.

20 Gegenstand der Erfindung sind daher Sinteradditive und SiO_2 enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, deren Molverhältnis des Siliciumdioxids in der Korngrenzenphase zu den Sinteradditiven einschließlich SiO_2 in der Korngrenzenphase $>60\%$, vorzugsweise $>65\%$, sowie der Oxidnitridgehalt ($\text{SiO}_2\text{N}_2\text{O}$) $<1\%$ ist.

25 Als Sinteradditive werden die zugegebenen Stoffe verstanden, die während der Sinterung die flüssige Phase bilden und in der Korngrenzenphase verbleiben.

30 Die Korngrenzenphase in Siliciumnitridwerkstoffen entsteht durch Erstarren der bei der Sinterung vorhandenen flüssigen Phase. Sie enthält die Sinteradditive, Siliciumdioxid und zum Teil gelöstes Siliciumnitrid. Je nach Bedingungen der thermischen Behandlung (Abkühlgeschwindigkeit usw.) ist sie amorph oder teilkristallin. In der Regel benetzt sie die Siliciumnitridpartikel und bildet ein dreidimensionales Netzwerk.

Sinteradditive der Korngrenzenphase im Sinne der Erfindung sind dabei vorzugsweise Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Seltene Erdoxide, Erdalkalioxide und Al_2O_3 .

- 5 Die Menge der zugesetzten Sinteradditive + SiO_2 wird vorzugsweise so gewählt, daß der Anteil an Korngrenzenphase im gesinterten Werkstoff < 20 Vol-%, besonders bevorzugt 0,1 - 17 Vol-%, ganz besonders bevorzugt 3 bis 15 Vol-%, beträgt.

- 10 In einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Siliciumnitridwerkstoffe weitere Additive auf.

- 15 Solche Additive sind z.B. reaktive Additive, d.h. solche, die mit Si_3N_4 reagieren und SiO_2 bilden, wie TiO_2 , WO_3 und/oder MoO_3 . So reagiert TiO_2 z.B. zu TiN , während z.B. WO_3 und MoO_3 Silicide bilden unter gleichzeitiger Oxidation von Si_3N_4 zu SiO_2 .

- 20 Ebenfalls können auch solche Additive zugesetzt werden, die als Dispersionsphasen erhalten bleiben, wie z.B. SiC , TiN , $MoSi_2$, $TiCN$ und/oder HfO_2 oder aber auch mit dem Si_3N_4 Mischkristall-bildende Zusätze, wie AlN .

- Die Additive, die mit Si_3N_4 reagieren und SiO_2 bilden sind vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 10 mol-%, vorzugsweise < 5 mol-%, bezogen auf Si_3N_4 , vorhanden.

- 25 Die als Dispersionsphase erhalten bleibenden Additive sind vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 30 Vol-% enthalten.

Mischkristallbildende Zusätze sind vorzugsweise in Mengen von 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise < 15 mol-%, bezogen auf Si_3N_4 vorhanden.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Porosität des Werkstoffes < 2 %.

Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes, wonach entweder alleine oder in Kombination

- 5 a) das eingesetzte Si_3N_4 -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven und gegebenenfalls weiteren Additiven thermisch oxidiert wird oder
- b) das Si_3N_4 -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven und gegebenenfalls weiteren Additiven während der Mahlung tribooxidiert wird oder
- 10 c) das Si_3N_4 -Pulver vor oder während der Mahlung mit Sinteradditiven oder mit SiO_2 oder mindestens einer SiO_2 -bildenden Komponente
-) versetzt wird.

- 15 Für die Verfahren nach a), b) und c) kann jedes handelsübliche Si_3N_4 -Pulver eingesetzt werden.

Die thermische Oxidation a) erfolgt dabei in einer oxidierenden Atmosphäre, vorzugsweise in Luft, O_2 und/oder Wasserdampf bei Temperaturen von 300 bis 1400°C.

20 Bei der Variante a) kann auch ein Mahlschritt vor- oder nachgeschaltet sein.

Die Tribooxidation b) während der Mahlung erfolgt durch intensive Mahlung des Si_3N_4 -Pulvers trocken oder in einer Flüssigkeit, wie H_2O , einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Aceton, Hexan oder Alkohol.

25 Das Mahlen wird vorzugsweise in Kugelmøhlen durchgeführt und zwar solange, bis das gemahlene Si_3N_4 eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert), vorzugsweise gemessen mit dem Master Sizer $S < 2,5 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 1 \mu\text{m}$ ist, und diese das geforderte Molverhältnis von SiO_2 zu Sinteradditiven aufweist.

30 Bei der Variante c) können als SiO_2 -bildende Komponente Siloxane, Silane, Siliconharze (siehe Material Science and Technology Vol. 178, Processing of Ceramics,

VCH, Weinheim, (1996) Part II, 4-47, DE-A 43 18 974, EP-A 0 412 428, sowie die beschriebenen reaktiven Additive, wie z.B. TiO_2 , WO_3 und MoO_3 eingesetzt werden.

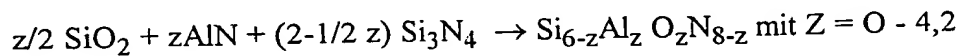
5 Die Menge an SiO_2 -bildenden Komponenten ist abhängig vom gewünschten SiO_2 -Gehalt des Sinterformkörpers.

Die Herstellung des Sinterwerkstoffes aus den nach den Varianten a), b) und/oder c) erhalten Pulvermischungen erfolgt vorzugsweise gemäß der allgemein üblichen keramischen Technologie.

10

Durch den Einbau der Sinteradditive oder der mischkristallbildenden Zusätze und/oder SiO_2 in das Siliciumnitridkristallgitter kann auch das Verhältnis von SiO_2 zu den Sinteradditiven beeinflußt werden. In diesem Falle ist bei der Bestimmung des SiO_2 /Sinteradditivverhältnisses der Anteil der ursprünglichen Sinteradditive bzw.

15 SiO_2 , um den in das Kristallgitter eingebauten Anteil zu verringern. Das spielt insbesondere eine Rolle bei den α' - und β' - SiAlON en, z.B. nach folgender Gleichung:



20

Dies ist bei der Berechnung der Einwaage zu berücksichtigen.

Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Werkstoffe im Geräte und Apparatebau, insbesondere in Lagerungen.

25

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei limitierend zu wirken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

- 5 Si_3N_4 -Pulver (Baysinid[®], erhältlich bei der Firma Bayer AG) Y_2O_3 (grade fine, erhältlich bei der Firma H.C. Starck) und Al_2O_3 -Pulver (AKP-50[®], erhältlich bei der Firma Sumitomo) und TiO_2 (P25, erhältlich bei der Firma Degussa) werden entsprechend der in der Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung gemischt, in einer Rührwerksgugelmühle 3 h in wässriger Suspension homogenisiert, sprühgetrocknet und zu
- 10 Körnern von 50 x 60 x 8 mm gepreßt. Die Teilchengröße (d_{50} -Wert) des Versatzes nach der Homogenisierung betrug 0,5 μm , gemessen mit dem Master Sizer S bei pH 11,0. Die Körper werden bei 600°C 1 h an der Luft ausgeheizt. Sie werden bei 1830°C 1,5 h bei 50 bar N_2 gasdruckgesintert. Die Gewichtsverluste der Proben betragen <0,3 bis 1,8 %, abhängig vom TiO_2 -Gehalt des Versatzes. Die gesinterten
- 15 Proben werden in Prüfstäbe zerschnitten und geschliffen.

Der Versatz 1 b wurde 6 h mit höherer Umdrehungszahl gemahlen, um den Sauerstoffgehalt zu erhöhen.

20 Beispiel 2

Das Beispiel wurde analog Beispiel 1 hergestellt. Die Besonderheiten sind im weiteren beschrieben.

- 25 Die Beispiele 2a und 2b wurden analog Beispiel 1b aufbereitet.

Die Sinterung des Beispiels 2a erfolgte in einem BN-beschichteten Grafittegel in einem BN-Pulverbett. Der Gewichtsverlust betrug 1,8 %. Im Beispiel 2b wurde die Probe in einem RBSN Tiegel gesintert. Der Gewichtsverlust betrug 0,2 %.

30

Im Beispiel 2c wurde zusätzlich 1,5 % Silikonharz als Binder verwendet. Die Beispiele 2e und 2f wurden aus plasmachemisch hergestelltem Siliciumnitridpulver mit

einer Oberfläche von $60 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem SiO_2 -Gehalt von 8 % hergestellt. Die Proben wurden bei 1800°C heißgepreßt.

Beispiel 3

5

Die Probekörper wurden analog Beispiel 1 hergestellt. Die Verdichtung erfolgte durch ein Sinter-HIP-Verfahren, wobei durch den RBSN-Tiegel und ein hohes Probenvolumen/Nutzvolumenverhältnis der Gewichtsverlust auf $<1,5 \%$ reduziert wurde.

10

Beispiel 4

Die Probekörper wurden analog Beispiel 2 hergestellt.

Beispiel 5

15

Die Probekörper wurden analog Beispiel 1 hergestellt, die Sinterung erfolgte bei 1800°C .

20

Die jeweiligen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet. Exemplarisch finden sich die bei der Prüfung der Korrosionsbeständigkeit aufgetragenen Masseverluste der Beispiele 1-4 in Abb.1

Zur Bestimmung der in Tabelle 1 aufgeführten Daten wurden folgende Meßmethoden benutzt:

25

Aus den gesinterten Körpern wurden Biegebruchstäbe $3 \times 4 \times 50 \text{ mm}$ herausgeschnitten und zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und des Korrosionsverhaltens genutzt.

30

Die Festigkeit wurde mittels 4 Punkt Methode (Auflageabstand $20/40 \text{ mm}$) bestimmt.

Das Korrosionsverhalten wurde in thermostatierten Glasbehältern mit 1 N Säure bestimmt. Das Säure/Feststoffverhältnis war $>200 \text{ ml}/10 \text{ g}$ Proben. Alle 100 h wurde

die Säure gewechselt. Der Masseverlust der Proben wurde durch periodische Wägung nach definierten Zeitabschnitten bestimmt (siehe Δm in Tab. 1). Die Proben wurden vor der Wägung mit H_2O -dest. gespült und getrocknet.

5 Der Gehalt an Oxidnitrid wurde an den Proben mittels XRD Messungen bestimmt. Dazu wurde $CuK\alpha$ -Strahlung verwendet. Die quantitative Bestimmung erfolgte mittels eines Rietveld-Programmes (Refine++). Die Nachweisgrenze lag bei 0,8 Masse% Si_2N_2O .

10 Der Sauerstoffgehalt wurde mittels Heißgasextraktionsmethode bestimmt. Der Fehler betrug $<0,1$ Masse%. Aus dem Sauerstoffgehalt wurde der SiO_2 -Gehalt berechnet.

15 Die Porosität wurde an polierten Schliffen (Präparation entsprechend Practical Metallography, 27 (1990, 503-513)) bei einer Vergrößerung von 1 000 mittels automatischer Bildanalyse (Quantiment 570) bestimmt. Der Flächenanteil der Poren im Schliff wurde dabei dem Volumenanteil gleichgesetzt. Parallel dazu erfolgte die Dichtebestimmung mittels Auftriebsmethode, gemäß EN 993-1.

Tabelle 1 Zusammensetzungen und Korrosionsverhalten der Werkstoffe

Nr.	Additive	SiO ₂ /x (Additiv + SiO ₂) Mol %	Si ₂ N ₂ O/(Si ₂ N ₂ O) + βSi ₃ N ₄ Oxidnitrid- Gehalt %	Eigenschaften unkorrodert		Korrosionsbe- dingungen	Eigenschaften korrodierter Proben		
				Porosität	σ _{4b} MPa		Δm(100h), mg/cm ²	Δm(500h), mg/cm ²	σ _{4b} , MPa (500h)
1a	V 5Y ₂ O ₃ 2Al ₂ O ₃ 1 TiO ₂	45	0	<0,5	850	In HCl, 60°C	5,6	8,5	450
1b	E 5Y ₂ O ₃ 2Al ₂ O ₃ 1 TiO ₂ +SiO ₂	65	0	<0,5	850		0,3	0,3	800
1c	E 5Y ₂ O ₃ 2Al ₂ O ₃ 5 TiO ₂	74	0	<0,5	825		0,24	0,26	750
1d	V 5Y ₂ O ₃ 2Al ₂ O ₃ 7,5 TiO ₂	80,4	33	<0,5	800		7,5	9,5	550
2a	V 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃	30	0	<0,5	800	In HCl, 60°C	10	16	450
2b	E 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃	74	0	<0,5	820		0,2	0,2	750
2c	E 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃	72	0	<0,5	800		0,21	0,23	730
2d	V 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃	30	0	<0,5	820	In H ₂ SO ₄ , 60°C	9	-	450
2e	E 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃ + SiO ₂	63	0	<0,5	725		0,32	0,38	650
2f	V 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃ + SiO ₂	81	27	<0,5	765		2,2	8,3	530
3	E 5Y ₂ O ₃ 1,5 Al ₂ O ₃ + 0,5 TiO ₂	63	0	<0,5	800	In H ₂ SO ₄ , 60°C	0,35	0,5	700
4	V 3Y ₂ O ₃ 1,8 Al ₂ O ₃	75,3	12	<0,5	730		1,4	4,5	520
5a	E 3MgO 2 Al ₂ O ₃	75	0	<0,5	820	In H ₂ SO ₄ , 60°C	0,1	0,1	750
5b	V 3MgO 2 Al ₂ O ₃	45	0	<0,5	730		0,3	0,45	630

V = Vergleichsbeispiel; E = erfindungsgemäßes Beispiel

2a Masseverlust beim Sintern 1,6 %; 2b Masseverlust beim Sintern 0,2 %

x in der Korngrenzenphase

Kommentierung der Ergebnisse:

Der Werkstoff gemäß EP-A 649 824 wurde in Beispiel 1 nachvollzogen, ohne den Sauerstoffgehalt zu kontrollieren und zeigt unter unseren Bedingungen einen Masse-
5 verlust von $8,5 \text{ mg/cm}^2$. Bei einer Einstellung des SiO_2 Gehaltes kommt es zu einer Verbesserung des Korrosionsverhaltens bei nominell gleichen Werkstoffen um Faktor 30 (wie die Beispiele 1a und 1b zeigen). Wie wichtig die Kontrolle des Sauerstoffgehaltes nicht nur bei der Versatzherstellung ist, zeigt der Vergleich der Beispiele 2a zu 2b und 2c. Während es im Beispiel 2a zu einem hohen Gewichtsverlust beim Sintern
10 kommt, der den Gehalt an SiO_2 im gesinterten Werkstoff drastisch reduziert, zeigen Proben, die unter kontrollierten Bedingungen gesintert wurden und einen geringen Gewichtsverlust aufweisen (2b und 2c), das angestrebte günstige Korrosionsverhalten.

15 Es zeigt sich, daß der hohe SiO_2 -Gehalt zu einer Veränderung der Korrosionskinetik führt. Während bei herkömmlichen Werkstoffen bis in Korrosionsschichtdicken von mehreren $100 \mu\text{m}$ ein lineares Zeitgesetz zwischen Korrosionsschichtdicke und Reaktionszeit gilt, kommt es in den erfindungsgemäßen Werkstoffen zu einer Passivierung schon nach wenigen μm Reaktionstiefe (Abb. 2). Diese Passivierung tritt
20 um so schneller ein, je geringer der Additivgehalt und je geringer die Korngröße der Siliciumnitridkörner im Werkstoff sind.

Patentansprüche

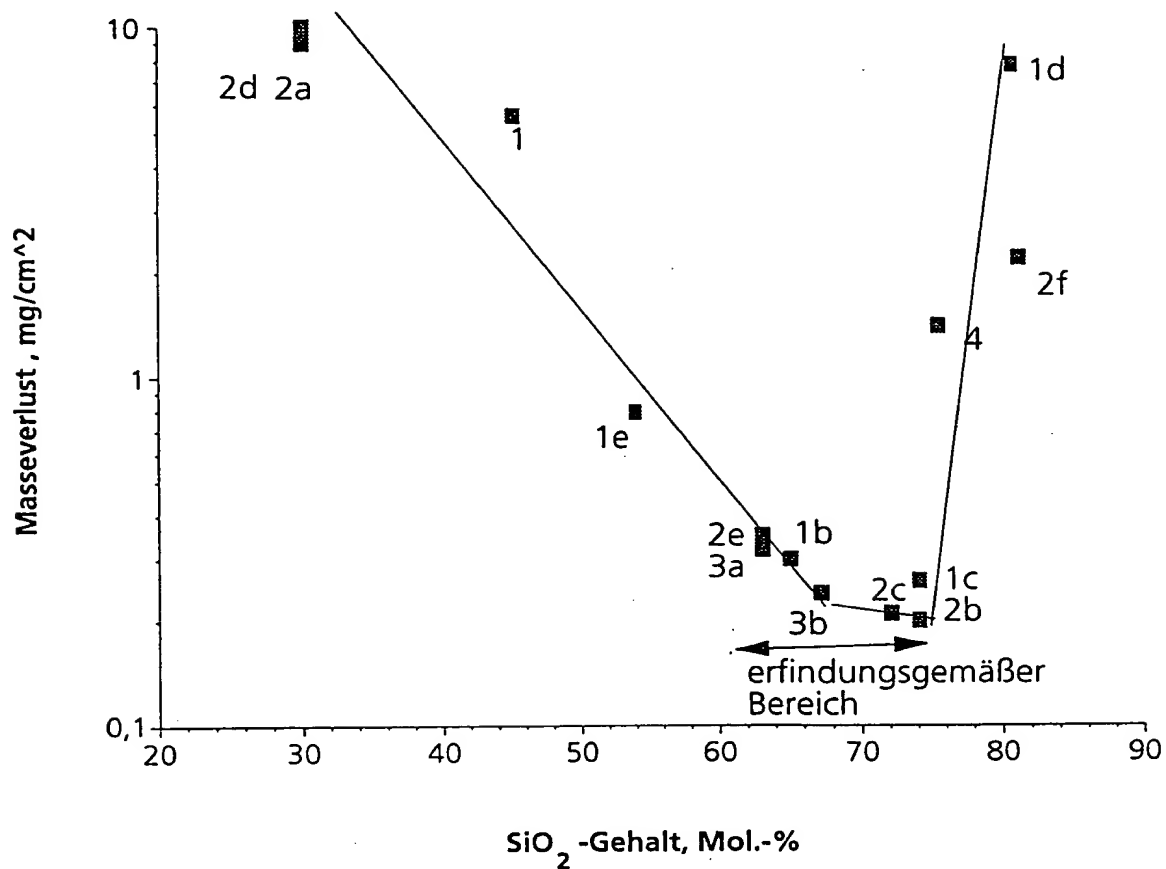
1. Sinteradditive und SiO_2 enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis des Siliciumdioxides in der Korngrenzenphase zu den Sinteradditiven einschließlich SiO_2 in der Korngrenzenphase $>60\%$ sowie der Oxidnitridgehalt $<1\%$ ist.
5
2. Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitridwerkstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß entweder alleine oder in Kombination
10
 - a) das eingesetzte Si_3N_4 -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven thermisch oxidiert wird,
 - b) das Si_3N_4 -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven und gegebenenfalls weiteren Additiven während der Mahlung tribooxidiert wird, und/oder
15
 - c) das Si_3N_4 -Pulver vor oder während der Mahlung mit Sinteradditiven mit mindestens einer SiO_2 -bildenden Komponente oder SiO_2 versetzt wird.
20
3. Verwendung der Siliciumnitridwerkstoffe nach Anspruch 1 im Geräte- und Apparatebau, insbesondere in Lagerungen.

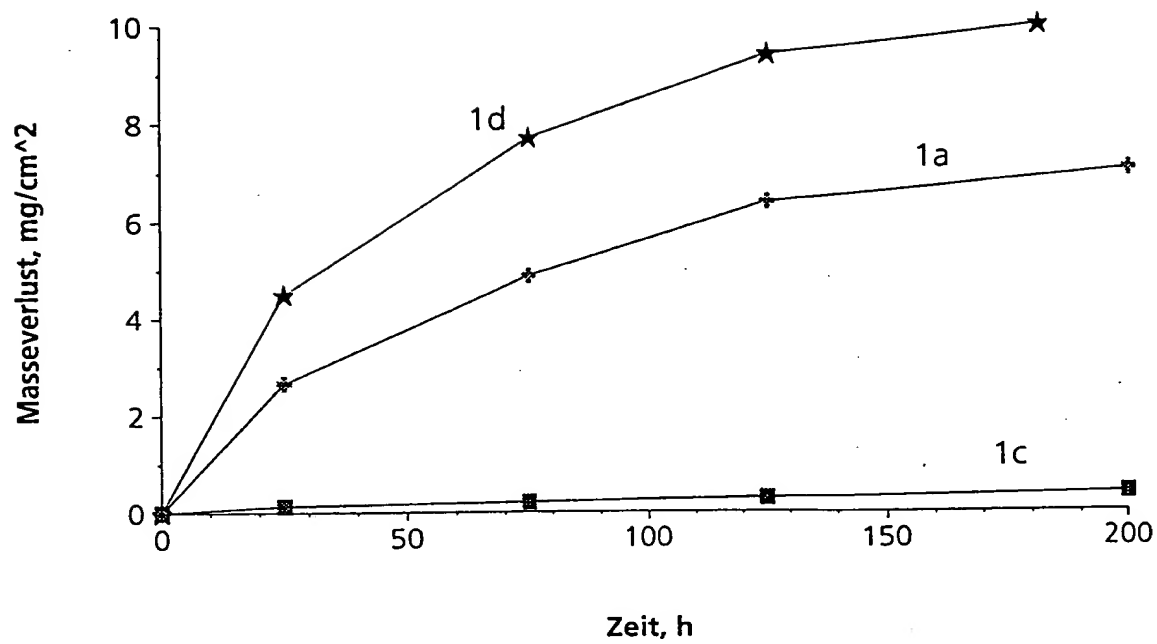
Sinteradditive und SiO₂-enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Sinteradditive und SiO₂ enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Fig. 1





THIS PAGE BLANK (USPTO)